

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 5 日
Date of Application:

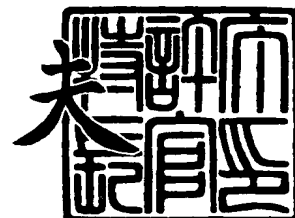
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 2 1 6 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 2 2 1 6 3]

出 願 人
Applicant(s): 豊田合成株式会社
 トヨタ自動車株式会社
 株式会社エフティエス

2 0 0 4 年 2 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 4 6 9 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P1255

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

 【氏名】 堤 大輔

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

 【氏名】 小泉 順二

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 林 浩一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県稲沢市北島町西の町 3 0 番地 株式会社エフティエス内

 【氏名】 春日井 条治

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県稲沢市北島町西の町 3 0 番地 株式会社エフティエス内

 【氏名】 小林 奨英

【特許出願人】

 【識別番号】 000241463

 【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 502148037

【氏名又は名称】 株式会社エフティエス

【代理人】

【識別番号】 100096116

【弁理士】

【氏名又は名称】 松原 等

【電話番号】 0586-73-5770

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043395

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005342

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂成形品、特に燃料タンク

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を溶融成形してなる樹脂成形品であって、

前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、

(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂 95～60 重量%、及び

(b) オレフィン系樹脂 5～40 重量%からなり、

前記 (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、

(a-1) ASTM-D1238 に従って測定したメルトフローレート (315.5℃、5000 g 荷重) が 90～350 g/10 分、かつ、クロロホルム抽出量が 2.2～4.5 重量%であるポリフェニレンスルフィド樹脂であり、

前記 (b) オレフィン系樹脂が、

(b-1) オレフィン系 (共) 重合体にエポキシ基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン共重合体、及び、

(b-2) エチレンと炭素数 3～16 の α -オレフィンとを共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン系共重合体 15/85～35/65 重量%からなり、

前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の ASTM-D1238 に従って測定したメルトフローレート (315.5℃、5000 g 荷重) が 21～50 g/10 分であることを特徴とする樹脂成形品。

【請求項2】 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を溶融成形にて複数分割形成した分割成形体どうしを溶着部で溶着してなる燃料タンクであって、

前記ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、

(a) ポリフェニレンスルフィド樹脂 95～60 重量%、及び、

(b) オレフィン系樹脂 5～40 重量%からなり、

前記 (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、

(a-1) ASTM-D1238 に従って測定したメルトフローレート (315.5℃、5000 g 荷重) が 90～350 g/10 分、かつ、クロロホルム抽出量が 2.2～4.5 重量%であるポリフェニレンスルフィド樹脂であり、

前記 (b) オレフィン系樹脂が、

(b-1) オレフィン系 (共) 重合体にエポキシ基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン共重合体、及び、

(b-2) エチレンと炭素数 3～16 の α -オレフィンとを共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン系共重合体 15/85～35/65 重量%からなることを特徴とする燃料タンク。

【請求項 3】 ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物の ASTM-D1238 に従って測定したメルトフローレート (315、5℃、5000 g 荷重) が 21～50 g/10 分である請求項 2 記載の燃料タンク。

【請求項 4】 (a-1) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、フラッシュ法で得られ、かつ、熱酸化架橋処理されていないものである請求項 1～3 のいずれか一項に記載の樹脂成形品又は燃料タンク。

【請求項 5】 (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、
(a-1) ポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対して、
(a-2) ASTM-D1238 に従って測定したメルトフローレート (315、5℃、5000 g 荷重) が 50～800 g/10 分、クロロホルム抽出量が 1 重量%以下であって、かつ、熱酸化架橋処理されていないポリフェニレンスルフィド樹脂 5～80 重量部をさらに配合してなるものである請求項 1～4 のいずれか一項に記載の樹脂成形品又は燃料タンク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂成形品、特に燃料タンクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

自動車用の樹脂製の燃料タンクには、ブロー成形にて一体形成したものと、射出成形にて二分割形成した分割成形体どうしを溶着部で溶着してなるものがある。

【0003】

(1) ブロー成形にて一体形成した燃料タンクにおいて、パリソンの樹脂材料としては、従来、耐衝撃性及び耐薬品性に優れ、且つ低コストである高密度ポリエチレン（以下、HDPEと略す）樹脂が用いられることが多かった。しかし、HDPE樹脂には燃料透過性が高いという問題があった。そこで、燃料透過性の小さいエチレンービニルアルコール（以下、EVOHと略す）共重合体樹脂よりなるバリア層を備えた多層体が検討されている。

・特開平 6 - 3 4 0 0 3 3 号公報（特許文献 1）には、ハロゲン系化合物または硫黄系化合物で処理されたポリオレフィン層及び EVOH 共重合体又はポリアミドを含む樹脂層からなる多層構造体としての燃料タンクが開示されている。図 2 はその応用例を示したもので、内側から順に、HDPE 樹脂層 5 3 / 接着層 5 2 / EVOH 共重合体よりなるバリア層 5 1 / 接着層 5 2 / 再生樹脂層 5 4 / HDPE 樹脂層 5 3 が重ねられてなる 4 種 6 層構成のパリソン 5 0 を用いて、燃料タンク 6 0 をブロー成形した例である。

・特開平 6 - 1 9 1 2 9 6 号公報（特許文献 2）には、方向族ポリアミドとナイロン 6 の共重合ポリアミド樹脂を主成分とするバリア層と、バリア層の両面にそれぞれ変性 HDPE を主成分とする接合層を介して接着された HDPE 樹脂を主成分とする内層及び外層とを備えた積層構造を有する多層中空成形品からなる自動車用燃料タンクが開示されている。

【 0 0 0 4 】

(2) 他方、射出成形にて二分割形成した分割成形体どうしを溶着部で溶着してなる燃料タンクにおいては、実願昭 6 1 - 8 9 1 8 8 号のマイクロフィルム（特許文献 3）に開示されたように、射出成形材料としてナイロン 6、ナイロン 1 2 が用いられる。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特開平 6 - 3 4 0 0 3 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 6 - 1 9 1 2 9 6 号公報

【特許文献 3】

実願昭 61-89188 号（実開昭 62-20922 号）のマイクロフィルム

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記（１）のブロー成形による燃料タンクは、生産性が劣っていた。しかも、特許文献 1 の燃料タンク（図 2）はブロー成形で端末を挟みつぶすピンチ部 55 においては、最内層の H D P E 樹脂層 53 どうしが融合し、バリア層 51 どうしが離間して不連続となる。ピンチ部 55 はその内側に燃料が接する部位に位置するため、このバリア層 51 の離間部分から燃料透過が（若干ではあるが）生じ易いという問題があった。さらに、ポンプ、バルブ等の部品を取り付ける際には、燃料タンクの一般部に取付穴 56 を穴あけ加工し、ガスケットを介した締め込みや、P E 樹脂どうしの熱板溶着を行うため、燃料透過に対して欠点となっていた。これらの問題は、特許文献 2 の燃料タンクでも同様である。

【0007】

上記（２）の射出成形及び溶着による燃料タンクは、メタノールやエタノールなどのアルコールを含む燃料に対してナイロン樹脂のバリア性が低いため、タンク全体からの燃料透過量が多いという問題があった。

【0008】

そこで、本発明者らは、本発明の開発当初、バリア性の高いポリフェニレンスルフィド（以下、P P S と略す）樹脂を含む組成物を用いて燃料タンクを射出成形すること試みた。ところが、これまでの P P S 樹脂組成物は、燃料タンクのような大型の成形品の射出成形材料としては流動性が不十分であることが判明した。ここで、これまでの P P S 樹脂組成物の開発状況を概説する。

【0009】

P P S 樹脂は優れた耐熱性、バリア性、耐薬品性、電気絶縁性、耐湿熱性などエンジニアリングプラスチックとしては好適な性質を有しており、射出成形用を中心として各種電気・電子部品、機械部品及び自動車部品などに使用されている。しかし、P P S 樹脂は、ナイロンや P B T などの他のエンジニアリングプラスチックに比べ柔軟性が低く、その適用が限定されているのが現状であり、その改

良が強く望まれている。

【 0 0 1 0 】

P P S 樹脂の柔軟性を改良する方法の一つとして、これまで各種の軟質樹脂等を溶融ブレンドする方法が検討されてきた。

・例えば、特開昭 5 9 - 1 6 7 0 4 0 号公報には水素化 S B R コポリマーを添加する方法が開示され、また特開昭 5 6 - 1 1 5 3 5 5 号公報にはジカルボン酸無水物水素化 S B R コポリマーを添加する方法が開示されている。しかしこれらの S B R 系コポリマーは P P S 樹脂との混和性が低く、十分な柔軟性改良効果が得られない。

・特開昭 6 1 - 2 1 1 5 6 号公報には、 α -オレフィン-グリシジルメタクリレート共重合体を添加する方法が開示されているが、該公報記載の発明においてアイゾット衝撃強度が 7 0 0 J / m 以上の組成物は得られていない。

・特開平 4 - 1 5 9 3 6 4 号公報、特開平 4 - 1 5 9 3 6 5 号公報には一定以上の溶融粘度を有し、かつ特定の末端基を有する P P S 樹脂と α -オレフィン/ α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体とからなる組成物が開示されているが、該公報記載の発明においても引張り破断伸度 5 0 % 以上の組成物は得られていない。

・特開平 6 - 1 7 9 7 9 1 号公報、特開平 6 - 2 9 9 0 7 1 号公報には、 α -オレフィン (1 0 ~ 5 0 重量 %) と α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル (5 0 ~ 9 0 重量 %) 及びこれらの合計量 7 0 ~ 9 9 . 5 重量 % に対し、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル 0 . 5 ~ 3 0 重量 % からなる共重合体を含有せしめる組成物が開示されているが、アイゾット衝撃強度 7 0 0 J / m 以上の組成物は得られていない。

・一方、特開平 1 - 3 0 6 4 6 7 号公報、特開平 3 - 6 8 6 5 6 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 9 8 9 2 3 号公報では、特定の構造を有する P P S 樹脂及びオレフィン系共重合体を一定の割合で含有せしめることにより、高い柔軟性と耐衝撃性を同時に達成することに成功しているが、7 0 0 J / m 以上という極めて高度な耐衝撃性を達成した組成物は何れも軟質樹脂成分の含有量が多過ぎるために、P P S の特性である耐熱性、耐薬品性が悪化するという欠点を有していた。

・特開平11-100506号公報では、オレフィン系共重合体に加えてフェノール系、チオエーテル系、リン系の中から選ばれた1種以上の酸化防止剤を添加することにより、混練時あるいは成形時における熱劣化を押さえることにより、靱性を改良する方法が開示されている。しかしながら、700 J/m以上のアイゾット衝撃強度を有するような組成物までは得られていない。

【0011】

そこで、衝撃特性が優れ、かつ流動性等の成形性にもある程度優れるPPS樹脂として、次のものが提案されている。

・特開平4-24388号公報（特許文献4）には、PPS樹脂とエポキシ基含有オレフィン系重合体とエポキシ基及び酸無水物基を含有しないエラストマとからなる組成物が開示されている。

・特開2002-226604公報（特許文献5）には、PPS樹脂とオレフィン系樹脂とからなり、引張破断伸度が20%以上である組成物が開示されている。

・特開2002-226706公報（特許文献6）には、PPS樹脂とオレフィン系樹脂とからなり、アイゾット衝撃強度が700 J/m以上である組成物が開示されている。

・特開2002-226707公報（特許文献7）には、PPS樹脂とオレフィン系樹脂とからなり、燃料透過係数が $3.3 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$

・Pa以下である燃料系部品が開示されている。

【0012】

【特許文献4】

特開平4-24388号公報

【特許文献5】

特開2002-226604公報

【特許文献6】

特開2002-226706公報

【特許文献7】

特開2002-226707公報

【0013】

特に特許文献7には、燃料系部品の具体例として「燃料タンク、バルブ、燃料ホース、燃料ホース継ぎ手、燃料ポンプ、燃料ポンプハウジング、キャニスター」が例示されている。確かに、特許文献7のPPS樹脂組成物を用いてこれらの具体例を成形することは可能であるが、本発明者らが同組成物をさらに検討したところ、前述したとおり、燃料タンクの射出成形には流動性が不足することが判明した。すなわち、燃料タンクは（二分割形成であっても）比較的大型である割に肉厚はさほど厚くはない成形品であるから、高い流動性が求められる。しかるところ、本発明者等が特許文献7のPPS樹脂を含む樹脂組成物で燃料タンクを射出成形（二分割形成）してみると、成形型内に充満せず、欠肉が生じる場合があった。

【0014】

本発明は、上記課題を解決し、流動性と、バリア性（特にガソリン、アルコールに対するバリア性）、耐薬品性及び耐衝撃性（特にガソリン、アルコールに対する耐久性）のバランスに特異的に優れた溶融成形（特に射出成形、射出プレス成形）に好適なPPS樹脂組成物を用いて、成形性に優れると共に、一般部及び溶着部におけるバリア性、耐薬品性及び耐衝撃性に優れた樹脂成形品、特に燃料タンクを得ることを課題とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは上記の課題を解決すべく検討した結果、特定の粘度とクロロホルム抽出量を有するPPS樹脂、特に（a-1）フラッシュ法で回収された特定粘度とクロロホルム抽出量を有するPPS樹脂と、特定の配合割合で併用される（b）オレフィン系樹脂からなる組成物を用いて樹脂成形品、特に燃料タンクを溶融成形することにより上記課題が解決されることを見出し本発明に到達した。すなわち、下記[1]の樹脂成形品に係る発明と、下記[2]の燃料タンクに係る発明である。

【0016】

[1] PPS樹脂組成物を溶融成形してなる樹脂成形品であって、

前記 PPS 樹脂組成物が、(a) PPS 樹脂 95～60 重量%、及び (b) オレフィン系樹脂 5～40 重量%からなり、

前記 (a) PPS 樹脂が、(a-1) ASTM-D1238 に従って測定したメルトフローレート (315.5℃、5000 g 荷重) が 90～350 g/10 分、かつ、クロロホルム抽出量が 2.2～4.5 重量%である PPS 樹脂であり、

前記 (b) オレフィン系樹脂が、(b-1) オレフィン系 (共) 重合体 (注: 重合体又は共重合体の意味) にエポキシ基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン共重合体、及び、(b-2) エチレンと炭素数 3～16 の α -オレフィンとを共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン系共重合体 15/85～35/65 重量%からなり、

前記 PPS 樹脂組成物の ASTM-D1238 に従って測定したメルトフローレート (以下、MFR と略す) (315.5℃、5000 g 荷重) が 21～50 g/10 分であることを特徴とする樹脂成形品。

【0017】

[2] PPS 樹脂組成物を溶融成形して複数分割形成した分割成形体どうしを溶着部で溶着してなる燃料タンクであって、

前記 PPS 樹脂組成物が、(a) PPS 樹脂 95～60 重量%、及び、(b) オレフィン系樹脂 5～40 重量%からなり、

前記 (a) PPS 樹脂が、(a-1) ASTM-D1238 に従って測定した MFR (315.5℃、5000 g 荷重) が 90～350 g/10 分、かつ、クロロホルム抽出量が 2.2～4.5 重量%である PPS 樹脂であり、

前記 (b) オレフィン系樹脂が、(b-1) オレフィン系 (共) 重合体にエポキシ基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン共重合体、及び、(b-2) エチレンと炭素数 3～16 の α -オレフィンとを共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン系共重合体 15/85～35/65 重量%からなることを特徴とする燃料タンク。この PPS 樹脂組成物の ASTM-D1238 に従って測定した MFR (315.5℃、5000 g 荷重) もまた、21～50 g/10 分であることが好ましい。

【0018】

上記 [1] 又は [2] において、(a-1) PPS 樹脂が、フラッシュ法で得られ、かつ、熱酸化架橋処理されていないものであることが好ましい。

【0019】

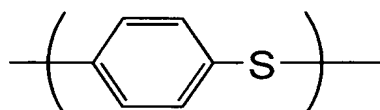
また、(a) PPS 樹脂が、(a-1) PPS 樹脂 100 重量部に対して、(a-2) ASTM-D1238 に従って測定した MFR (315.5℃、5000 g 荷重) が 50～800 g/10 分、クロロホルム抽出量が 1 重量%以下であって、かつ、熱酸化架橋処理されていない PPS 樹脂 5～80 重量部をさらに配合してなるものであってもよい。以下、これらの点も含めて、本発明で用いられる PPS 樹脂組成物の各成分について詳述する。

【0020】

[(a) PPS 樹脂]

本発明で用いられる (a) PPS 樹脂は、下記構造式 (I) で示される繰り返し単位を有する重合体であり、

【化1】

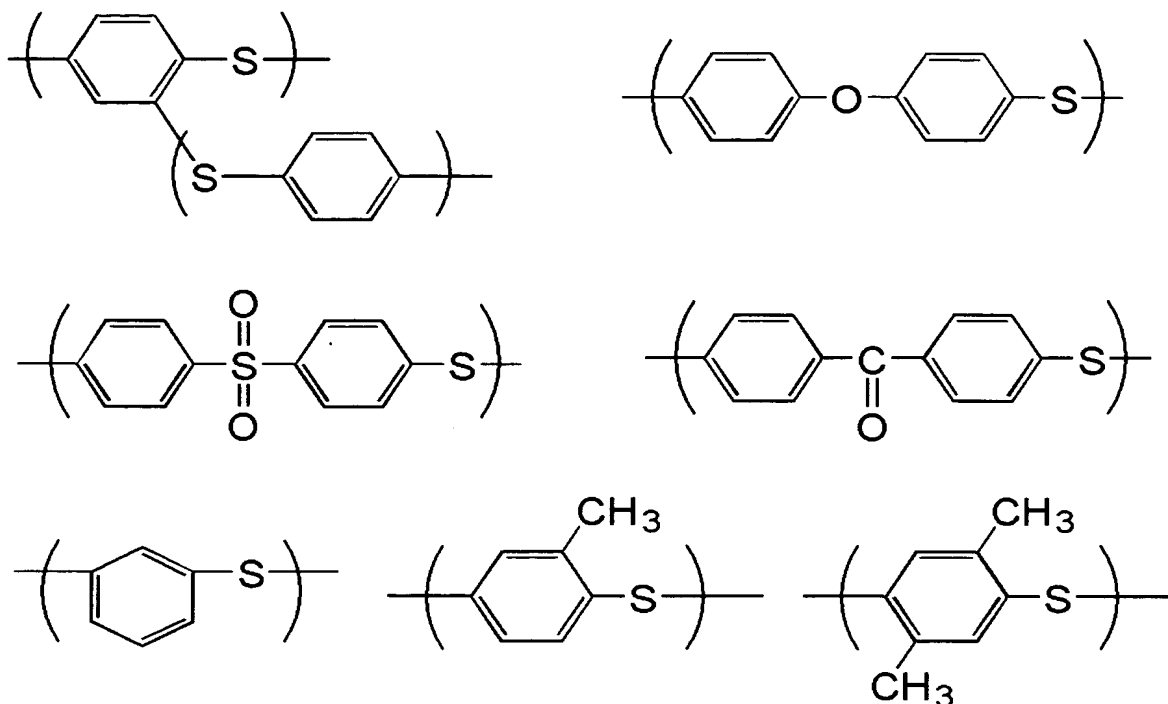


耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を 70 モル%以上、更には 90 モル%以上含む重合体が好ましい。

【0021】

また PPS 樹脂はその繰り返し単位の 30 モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

【化 2】



かかる構造を一部有する P P S 重合体は、融点が低くなるため、本発明の樹脂組成物において融点が低い場合には成形性の点では好ましい場合がある。

【0022】

(a-1) P P S 樹脂

本発明で用いられる (a-1) P P S 樹脂は、A S T M-D 1 2 3 8 に従って測定した M F R (3 1 5. 5℃、5 0 0 0 g 荷重) が 9 0 ~ 3 5 0 g / 1 0 分であると共に、有機系低重合成分 (オリゴマー) 量の指標となるクロロホルム抽出量 (ポリマー 1 0 g / クロロホルム 2 0 0 m L、ソックスレー抽出 5 時間処理時の残差量から算出。注: P P S 樹脂は通常溶液重合した後、溶媒を除去してポリマーを回収する方法で製造され、得られるポリマーは粉粒状ないしは顆粒状である。このような状態の P P S 樹脂をクロロホルム抽出するに際し、5 時間の抽出時間があれば十分な抽出が可能であり、その粒度に多少のバラツキはあっても定量値が左右されることはほとんどない。) が 2. 2 ~ 4. 5 重量% と比較的多いことが必要である。好ましくは、M F R が 1 1 0 ~ 3 3 0 g / 1 0 分であると共にクロロホルム抽出量が 2. 2 ~ 4 重量%、特に好ましくは、M F R が 1 5 0 ~ 3

00 g/1.0分あると共にクロロホルム抽出量が2.3~3.5重量%である。
更に熱酸化架橋されていないことが好ましい。

【0023】

(a-2) PPS樹脂

また、本発明で用いられる(a-2) PPS樹脂は、ASTM-D1238に従って測定したMFR(315.5℃、5000 g荷重)が50~800(より好ましくは60~700) g/10分であって、クロロホルム抽出量(ポリマー10 g/クロロホルム200 mL、ソックスレー抽出5時間処理時の残差量から算出)が1重量%以下と少なく、かつ、熱酸化架橋されていないことが好ましい。特に好ましくは、MFRが60~200 g/10分であると共にクロロホルム抽出量が0.7重量%以下である。

【0024】

上記の特性を有する(a-1)及び(a-2) PPS樹脂は、ポリハロゲン芳香族化合物とスルフィド化剤とを極性有機溶媒中で反応させて得られるPPS樹脂を回収、後処理することで高収率で製造することができる。

【0025】

以下に、本発明に用いる(a) PPS樹脂の製造方法について説明するが、まず、製造方法において使用するポリハロゲン芳香族化合物、スルフィド化剤、重合溶媒、重合助剤及び重合安定剤の内容について説明する。

【0026】

イ. ポリハロゲン化芳香族化合物

本発明で用いられるポリハロゲン化芳香族化合物とは、1分子中にハロゲン原子を2個以上有する化合物をいう。具体例としては、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,2,4,5-テトラクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、1,4-ジブロモベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、1-メトキシ-2,5-ジクロロベンゼンなどのポリハロゲン化芳香族化合物が挙げられ、好ましくはp-ジクロロベンゼンが用いられる。また、異なる2種以上のポリハロ

ゲン化芳香族化合物を組み合わせる共重合体とすることも可能であるが、p-ジハロゲン化芳香族化合物を主要成分とすることが好ましい。

ポリハロゲン化芳香族化合物の使用量は、加工に適した粘度のPPS樹脂を得る点から、スルフィド化剤1モル当たり0.9から2.0モル、好ましくは0.95から1.5モルの範囲が例示できる。

【0027】

ロ. スルフィド化剤

本発明で用いられるスルフィド化剤としては、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物、及び硫化水素が挙げられる。

アルカリ金属硫化物の具体例としては、例えば硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びこれら2種以上の混合物を挙げることができ、なかでも硫化ナトリウムが好ましく用いられる。

アルカリ金属水硫化物の具体例としては、例えば水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化リチウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウム及びこれら2種以上の混合物を挙げることができ、なかでも水硫化ナトリウムが好ましく用いられる。

また、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から、反応系において *in situ* で調製されるアルカリ金属硫化物も用いることができる。また、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物からアルカリ金属硫化物を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

あるいは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物と硫化水素から反応系において *in situ* で調製されるアルカリ金属硫化物も用いることができる。また、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物と硫化水素からアルカリ金属硫化物を調整し、これを重合槽に移して用いることができる。

スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物を用いる場合には、アルカリ金属水酸化物を同時に使用することが特に好ましいが、この使用量はアルカリ金属水硫化物1モルに対し0.95から1.20モル、好ましくは1.00から1.15モルの範囲が例示できる。

【0028】

ハ. 重合溶媒

本発明では重合溶媒として有機極性溶媒を用いる。具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドンなどのN-アルキルピロリドン類、N-メチル-ε-カプロラクタムなどのカプロラクタム類、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホキシドなどに代表されるアプロチック有機溶媒、及びこれらの混合物などが挙げられ、これらはいずれも反応の安定性が高いために好ましく使用される。これらのなかでも、特にN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略記することもある）が好ましく用いられる。

有機極性溶媒の使用量は、スルフィド化剤1モル当たり2.0モルから10モル、好ましくは2.25から6.0モルの範囲が選択される。

【0029】

ニ. 重合助剤

本発明においては、高重合度のPPS樹脂をより短時間で得るために重合助剤を用いることが好ましい。ここで重合助剤とは得られるポリアリーレンスルフィド樹脂の粘度を増大させる作用を有する物質を意味する。このような重合助剤の具体例としては、例えば有機カルボン酸塩、水、アルカリ金属塩化物、有機スルホン酸塩、硫酸アルカリ金属塩、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属リン酸塩及びアルカリ土類金属リン酸塩などが挙げられる。これらは単独であっても、また2種以上を同時に用いることもできる。なかでも、有機カルボン酸塩及び／または水が好ましく用いられる。

上記アルカリ金属カルボン酸塩とは、一般式 $R(COOM)_n$ （式中、Rは、炭素数1～20を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基である。Mは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれるアルカリ金属である。nは1～3の整数である。）で表される化合物である。アルカリ金属カルボン酸塩は、水和物、無水物または水溶液としても用いることができる。アルカリ金属カルボン酸

塩の具体例としては、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、吉草酸リチウム、安息香酸ナトリウム、フェニル酢酸ナトリウム、p-トルイル酸カリウム、及びそれらの混合物などを挙げることができる。上記アルカリ金属カルボン酸塩の中で、リチウム塩は反応系への溶解性が高く助剤効果が大きいが高価であり、安価で、重合系への適度な溶解性を有する酢酸ナトリウムが最も好ましく用いられる。

これら重合助剤を用いる場合の使用量は、仕込みアルカリ金属硫化物 1 モルに対し、通常 0.01 モル～0.7 モルの範囲であり、より高い重合度を得る意味においては 0.1～0.6 モルの範囲が好ましい。

【0030】

ホ. 重合安定剤

本発明においては、重合反応系を安定化し、副反応を防止するために、重合安定剤を用いることもできる。重合安定剤は、重合反応系の安定化に寄与し、望ましくない副反応を抑制する。重合安定剤の具体例としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属水酸化物、及びアルカリ土類金属炭酸塩などの化合物が挙げられる。そのなかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物が好ましい。

これら重合安定剤は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。重合安定剤は、仕込みアルカリ金属硫化物 1 モルに対して、通常 0.02～0.2 モル、好ましくは 0.03～0.1 モルの割合で使用する事が好ましい。この割合が少ないと安定化効果が不十分であり、逆に多すぎても経済的に不利益であったり、ポリマー収率が低下する傾向となる。

重合安定剤の添加時期には特に指定はなく、後述する前工程時、重合開始時、重合途中のいずれの時点で添加してもよく、また複数回に分けて添加してもよいが、前工程開始時或いは重合開始時に同時に添加することが添加が容易である点からより好ましい。

【0031】

次に、本発明に用いる (a) PPS 樹脂の製造方法について、前工程、重合反応工程、回収工程、及び後処理工程と、順を追って具体的に説明する。

【0032】

1. 前工程

本発明に用いる (a) PPS 樹脂の製造方法において、スルフィド化剤は通常水和物の形で使用されるが、ポリハロゲン化芳香族化合物を添加する前に、有機極性溶媒とスルフィド化剤を含む混合物を昇温し、過剰量の水を系外に除去することが好ましい。なお、この操作により水を除去し過ぎた場合には、不足分の水を添加して補充することが好ましい。

また、上述したように、スルフィド化剤として、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物から、反応系において *in situ* で、あるいは重合槽とは別の槽で調製されるアルカリ金属硫化物も用いることができる。この方法には特に制限はないが、望ましくは不活性ガス雰囲気下、常温～150℃、好ましくは常温から100℃の温度範囲で、有機極性溶媒にアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物を加え、常圧または減圧下、少なくとも150℃以上、好ましくは180～260℃まで昇温し、水分を留去させる方法が挙げられる。

重合反応における、重合系内の水分量は、仕込みスルフィド化剤1モル当たり0.5～10.0モルであることが好ましい。ここで重合系内の水分量とは重合系に仕込まれた水分量から重合系外に除去された水分量を差し引いた量である。また、仕込まれる水は、水、水溶液、結晶水などのいずれの形態であってもよい。水分量のより好ましい範囲は、スルフィド化剤1モル当たり0.75～2.5モルであり、1.0～1.25モルの範囲がより好ましい。かかる範囲に水分を調整するために、重合前、重合途中で水分を添加することも可能である。

【0033】

2. 重合反応工程

本発明においては、有機極性溶媒中でスルフィド化剤とポリハロゲン化芳香族化合物とを200℃以上290℃未満の温度範囲内で反応させることによりPPS樹脂を製造する。

重合反応工程を開始するに際しては、望ましくは不活性ガス雰囲気下、常温～220℃、好ましくは100～220℃の温度範囲で、有機極性溶媒にスルフィド化剤とポリハロゲン化芳香族化合物を加える。

かかる混合物を通常 2 0 0 ℃～2 9 0 ℃の範囲に昇温する。昇温速度に特に制限はないが、通常 0 . 0 1 ～5 ℃／分の速度が選択される。

一般に、最終的には 2 5 0 ～2 9 0 ℃の温度まで昇温し、その温度で通常 0 . 2 5 ～5 0 時間、好ましくは 0 . 5 ～2 0 時間反応させる。

【0 0 3 4】

3. 回収工程

本発明で用いる (a) P P S 樹脂の製造方法においては、重合終了後に、重合体、溶媒などを含む重合反応物から固形物を回収する。本発明で用いる P P S 樹脂において、どのような方法で回収を行うかが重要な要件である。

すなわち、本発明で用いる (a - 1) クロロホルム抽出量が 2 . 2 ～4 . 5 重量%の P P S 樹脂を得るためには、上記の回収を急冷条件下にフラッシュする方法が挙げられる。フラッシュ法とは、重合反応物を高温高压 (通常 2 5 0 ℃以上、8 k g / c m ² 以上) の状態から常圧もしくは減圧の雰囲気中へフラッシュさせ、溶媒回収と同時に重合体を粉末状にして回収する方法であり、ここでいうフラッシュとは、重合反応物をノズルから噴出させることを意味する。フラッシュさせる雰囲気は、具体的には例えば常圧中の窒素または水蒸気が挙げられ、その温度は通常 1 5 0 ℃～2 5 0 ℃の範囲が選択される。フラッシュ法は、溶媒回収と同時に固形物を回収することができ、また回収時間も比較的短くできることから、経済性に優れた回収方法である。

本発明で用いる (a - 2) P P S 樹脂の回収方法としては、重合反応物を結晶化させながら徐々に冷却した後、固形物を濾過して回収する方法が挙げられるが、この方法の場合は、徐々に冷却するためフラッシュ法に比べ回収に時間がかかり、生産性が若干低い傾向がある。また、NMP と固形分を分離する工程が別途必要となる。但し、恐らく結晶化過程で粒子から排除されるために、回収した固形物から残存するイオン性化合物や有機系低重合度物の除去やイオン交換がフラッシュ法に比べ比較的容易である。

【0 0 3 5】

4. 後処理工程

本発明で用いられる (a) P P S 樹脂は、上記重合、回収工程を経て生成した

後、酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄を施されたものであることが好ましい。

【0036】

4-1. 酸処理を行う場合は次のとおりである。

本発明でPPS樹脂の酸処理に用いる酸は、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸及びプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸及び塩酸がより好ましく用いられるが、硝酸のようなPPS樹脂を分解、劣化させるものは好ましくない。

酸処理の方法は、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。例えば、酢酸を用いる場合、PH4の水溶液を80～90℃に加熱した中にPPS樹脂粉末を浸漬し、30分間攪拌することにより十分な効果が得られる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを物理的に除去するため、水または温水で数回洗浄することが必要である。洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で、蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【0037】

4-2. 熱水処理を行う場合は次のとおりである。

本発明において使用するPPS樹脂を熱水処理するにあたり、熱水の温度を100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上、特に好ましくは170℃以上とすることが重要であり、100℃未満ではPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果が小さいため好ましくない。

本発明の熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多い方が好ましいが、通常、水1に対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

また、処理の雰囲気は、末端基の分解は好ましくないもので、これを回避するため不活性雰囲気下とすることが望ましい。さらに、この熱水処理操作を終えたP

P S 樹脂は、残留している成分を除去するため温水で数回洗浄するのが好ましい。

【0038】

4-3. 有機溶媒で洗浄する場合は次のとおりである。

本発明で P P S 樹脂の洗浄に用いる有機溶媒は、P P S 樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えば N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2 塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒及びベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド及びクロロホルムなどの使用が特に好ましい、また、これらの有機溶媒は、1 種類または 2 種類以上の混合で使用される。

【0039】

有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中に P P S 樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。

有機溶媒で P P S 樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなる程洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。

また、洗浄時間についても特に制限はない。洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常5分間以上洗浄することにより十分な効果が得られる。また連続式で洗浄することも可能である。

【0040】

これら酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄は、目的の溶融粘度及びクロロホルム抽出量を有する(a-1)及び(a-2)PPS樹脂を得るために適宜組み合わせで行うことができる。

【0041】

5. その他

本発明において用いる(a-1)PPS樹脂は、重合終了後に酸素雰囲気下においての加熱及び過酸化剤などの架橋剤を添加しての加熱による熱酸化架橋処理により高分子量化して用いることも可能である。

熱酸化架橋による高分子量化を目的として乾式熱処理する場合には、その温度は160～260℃が好ましく、170～250℃の範囲がより好ましい。また、酸素濃度は5体積%以上、更には8体積%以上とすることが望ましい。酸素濃度の上限には特に制限はないが、50体積%程度が限界である。処理時間は、1～100時間が好ましく、2～50時間がより好ましく、3～25時間がさらに好ましい。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理する場合は、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0042】

また、熱酸化架橋を抑制し、揮発分除去を目的として乾式熱処理を行うことが可能である。その温度は130～250℃が好ましく、160～250℃の範囲がより好ましい。また、この場合の酸素濃度は5体積%未満、更には2体積%未満とすることが望ましい。処理時間は、0.5～50時間が好ましく、1～20時間がより好ましく、1～10時間がさらに好ましい。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理する場合は、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0043】

以上述べた製造方法により得られた(a-1)PPS樹脂は、フラッシュ法で回収したため、有機系低重合度物含有量の指標となるクロロホルム抽出量が2.2~4.5重量%と多く、オリゴマー残存率が比較的高いため高収率で流動性に優れるPPS樹脂を得ることができる。さらに、従来の(a-3)PPS樹脂は、フラッシュ法で回収した低分子量(高MFR)PPSを熱酸化架橋により高分子量化して用いられているため、ポリオレフィン類とアロイ化しても耐衝撃性は低いが、本発明で用いる(a-1)PPS樹脂は、MFRが90~350g/10分と比較的高分子量であり、耐衝撃性に優れたPPS樹脂として用いることが可能となる。また、本発明で用いる(a-1)PPS樹脂は、耐衝撃性の目標を達成するために熱酸化架橋処理による高分子量化を行わない実質的に直鎖状のPPSであることが好ましい。

【0044】

さらに、本発明によれば、フラッシュ法以外の方法で回収されたMFRが50~800(より好ましくは60~700)g/10分であって、クロロホルム抽出量が1重量%以下と少ないフラッシュ法で回収されない(a-2)PPS樹脂を併用することができ、その併用割合は、(a-1)PPS樹脂100重量部に対し、(a-2)PPS樹脂が5~80重量部であり、好ましくは10~60重量部である。(a-2)成分が、80重量部より多すぎると流動性のバランスが悪くなる傾向がある。

【0045】

かくして得られたPPS樹脂は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、電氣的性質並びに機械的性質に優れ、特に熔融成形(とりわけ射出成形、射出プレス成形)用途に適している。

【0046】**[(b) オレフィン系樹脂]****(b-1) エポキシ基含有オレフィン共重合体**

本発明で用いる(b-1)エポキシ基含有オレフィン共重合体は、オレフィン系(共)重合体にエポキシ基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン

共重合体である。

【0047】

オレフィン系（共）重合体にエポキシ基を有する単量体成分を導入するための官能基含有成分の例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジルなどのエポキシ基を含有する単量体が挙げられる。

これらエポキシ基含有成分を導入する方法は特に制限なく、前述の如き α -オレフィンなどとともに共重合せしめたり、オレフィン（共）重合体にラジカル開始剤を用いてグラフト導入するなどの方法を用いることができる。

エポキシ基を含有する単量体成分の導入量はエポキシ基含有オレフィン系共重合体全体に対して 0.001～40モル%、好ましくは 0.01～35モル%の範囲内であるのが適当である。

【0048】

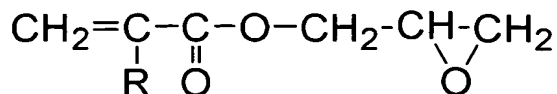
本発明で特に有用な（b-1）エポキシ基含有オレフィン共重合体としては、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須共重合成分とするオレフィン系共重合体が好ましく挙げられる。上記 α -オレフィンとしては、エチレンが好ましく挙げられる。また、これら共重合体にはさらに、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸及びそのアルキルエステル等を共重合することも可能である。

【0049】

本発明においては特にエチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須成分とするオレフィン系共重合体の使用が好ましく、中でも、エチレン 65～98重量%と α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステル 2～35重量%を必須共重合成分とするオレフィン系共重合体が特に好ましい。

上記 α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとしては、

【化 3】



(Rは水素原子または低級アルキル基を示す)で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル及びエタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、中でもメタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。

【0050】

エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須共重成分とするオレフィン系共重合体の具体例としては、エチレン／プロピレン-g-メタクリル酸グリシジル共重合体(“g”はグラフトを表す、以下同じ)、エチレン／ブテン-1-g-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。中でも、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル共重合体が好ましく用いられる。

【0051】

(b-2) エチレン・ α -オレフィン系共重合体

また、本発明で特に有用な(b-2)エチレンと炭素数3~16の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン系共重合体は、エチレン及び炭素数3~16を有する少なくとも1種以上の α -オレフィンを構成成分とする共重合体である。上記の炭素数3~16の α -オレフィンとして、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-

メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン及びこれらの組み合わせが挙げられる。これら α -オレフィンの中でも炭素数6から12である α -オレフィンを用いた共重合体が機械強度の向上、改質効果の一層の向上が見られるためより好ましい。

【0052】

i) オレフィン系樹脂のMFR

本発明の(b)オレフィン系樹脂のMFR(以下MFRと略す。:ASTM D1238、190℃、2160g荷重)は0.01~60g/10分であることが好ましく、さらに好ましくは0.03~50g/10分である。MFRが0.01g/10分未満の場合は流動性が悪く、60g/10分を超える場合は成形品の形状によっては衝撃強度が低くなる場合もあるので注意が必要である。

【0053】

ii) オレフィン系樹脂の添加量

本発明の(a)PPS樹脂と(b)オレフィン系樹脂の配合割合は、PPS樹脂95~60重量%、オレフィン系樹脂5~40重量%であり、好ましくは、PPS樹脂85~70重量%、オレフィン系樹脂15~30重量%である。オレフィン系樹脂が5重量%より小さすぎると柔軟性及び耐衝撃性の改良効果が得にくく、逆に、40重量%より多すぎるとPPS樹脂本来の熱安定性、薬品バリア性が損なわれるばかりでなく、熔融混練時の増粘が大きくなり、射出成形性が損なわれる傾向が生じるため、好ましくない。

【0054】

iii) (b-1)と(b-2)の配合割合

更に、本発明においては、上記の如く(b-1)エポキシ基含有オレフィン系共重合体と(b-2)エチレン・ α -オレフィン系共重合体を併用して用いることが必要であり、その併用割合は、両者の合計に対し、(b-1)成分が15~40重量%、(b-2)成分が85~60重量%であり、好ましくは(b-1)

成分が15～35重量%、(b-2)成分が85～65重量%である。(b-1)成分が、15重量%より少なすぎると目的の耐衝撃性が得られにくい傾向にあり、また、40重量%より多すぎると熔融混練時の増粘が大きくなる傾向にある。

【0055】

本発明で用いるPPS樹脂組成物は、さらに以下に説明するような酸化防止剤あるいはその他の添加剤を配合することが可能である。

【0056】

[(c) 酸化防止剤]

更に本発明においては、高い耐熱性及び熱安定性を保持するために、(a)及び(b)成分の合計100重量部に対して、フェノール系、リン系化合物の中から選ばれた1種以上の酸化防止剤を含有せしめることが好ましい。かかる酸化防止剤の配合量は、耐熱改良効果の点からは0.01重量部以上、特に0.02重量部以上であることが好ましく、成型時に発生するガス成分の観点からは、5重量部以下、特に1重量部以下であることが好ましい。また、フェノール系及びリン系酸化防止剤を併用して使用することは、特に耐熱性及び熱安定性保持効果が大きく好ましい。

【0057】

イ：フェノール系酸化防止剤

フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物が好ましく用いられ、具体例としては、トリエチレングリコールビス[3-*t*-ブチル(5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N、N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-s-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、4, 4

’-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、*n*-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,9-ビス[2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0058】

ロ：リン系酸化防止剤

次にリン系酸化防止剤としては、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-*o*-ミルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4’-ビスフェニレンホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリフェニルホスファイト、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネートジエチルエステルなどが挙げられる。

中でも、PPS樹脂のコンパウンド中に酸化防止剤の揮発や分解を少なくするために、酸化防止剤の融点が高いものが好ましく、具体的にはビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-*o*-ミルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトなどが好ましく用いられる。

【0059】

[(d) その他の添加物]

イ：オレフィン系樹脂以外の樹脂

さらに、本発明のPPS樹脂組成物には本発明の効果を損なわない範囲において、オレフィン系樹脂以外の樹脂を添加することが可能である。例えば、柔軟性

の高い熱可塑性樹脂を少量添加することにより柔軟性及び耐衝撃性を更に改良することが可能である。但し、この量が組成物全体50重量%を超えるとPPS樹脂本来の特徴が損なわれるため好ましくなく、特に30重量%以下の添加が好ましく使用される。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリルサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂などが挙げられる。

【0060】

ロ：改質用化合物

また、改質を目的として、以下のような化合物の添加が可能である。イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン系化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、モンタン酸ワックス類、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミ等の金属石鹸、エチレンジアミン・ステアリン酸・セバシン酸重宿合物、シリコーン系化合物などの離型剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、その他、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などの通常の添加剤を配合することができる。上記化合物は何れも組成物全体の20重量%を越えるとPPS樹脂本来の特性が損なわれるため好ましくなく、10重量%以下、更に好ましくは1重量%以下の添加がよい。本発明において有機シランなどのカップリング剤を配合することは、冷熱性をさらに高める上で好ましい。上記有機シランの配合量は（a）PPS樹脂100重量部に対して、0.1～3重量部であり、好ましくは0.5～2.5重量部である。

【0061】

ハ：充填材

本発明の方法により得られる P P S 樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で充填材を配合して使用することも可能である。かかる充填材の具体例としてはガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、炭酸カルシウムウイスカー、ワラストナイトウイスカー、硼酸アルミウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填材、あるいはタルク、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケートなどの珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス粉、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、カーボンプラック及びシリカ、黒鉛などの非繊維状充填材が用いられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を 2 種類以上併用することも可能である。また、これらの充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物及びエポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して用いてもよい。

【0062】

[P P S 樹脂組成物の混練加工方法]

混練機は、単軸、2 軸の押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、及びミキシングロールなど通常公知の溶融混練機に供給して P P S 樹脂の融解ピーク温度 + 5 ~ 60℃ の加工温度の温度で混練する方法などを代表例として挙げることができるが、オレフィン系共重合体の分散形態を上述の如くコントロールするためには、せん断力を比較的強くした方が好ましい。具体的には、2 軸押出機を用いて、混合時の樹脂温度が P P S 樹脂の融解ピーク温度 + 10 ~ 20℃ となるように混練する方法などを好ましく用いることができる。この際、原料の混合順序には特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により溶融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により溶融混練し更に残りの原材料を配合し溶融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは 2 軸の押出機により

熔融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法など、いずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形前に添加して成形に供することも勿論可能である。

【0063】

[PPS樹脂組成物のMFR]

本発明で用いるPPS樹脂組成物のASTM-D1238に従って測定したMFR(315.5℃、5000g荷重)は21~50g/10分の範囲内にあることが好ましく、22~33g/10分の範囲内にあることがより好ましく、23~28g/10分の範囲内にあることが最も好ましい。MFRが21g/10分に満たないと、大型の樹脂成形品、特に燃料タンクを熔融成形するには流動性が不十分であるため好ましくなく、逆に50g/10分を越える場合には、衝撃特性や引張り強さが低下するため好ましくない。

【0064】

[樹脂成形品]

本発明の樹脂成形品は、特に限定されず、自動車の部品・内装品、電気電子装置の部品・ケース、機械装置の部品・ケース、室内装置品の本体・ケースなど、各種用途の樹脂成形品として実施することができる。とりわけ、使用するPPS樹脂組成物が耐衝撃性と流動性に優れることから、大型の樹脂成形品の熔融成形(特に射出成形体)に特に有用である。大型の樹脂成形品としては、特に限定されないが、燃料タンク、揮発油タンク、ボート、浴槽等を例示できる。

【0065】

【実施例】

以下に、使用したPPS樹脂組成物の実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

以下の実施例において、材料特性については下記の方法により行った。

[MFR] 測定温度315.5℃、5000g荷重とし、ASTM-D1238-86に準ずる方法で測定した。

[クロロホルム抽出量] PPSポリマー10gを円筒形濾紙に秤量し、クロロホ

ルム 200 mL でソックスレー抽出（バス温 120℃、5 時間）を行った。抽出後クロロホルムを除去し、残差量を秤量しポリマー重量当たりで計算した。

【アイゾット衝撃強度】 射出成形したテストピースに後加工してノッチを付け、ASTM-D256 に従ってノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。

[-40℃アイゾット衝撃強度] 温度雰囲気を -40℃にした以外は ASTM D256 に従ってノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。

【アルコールガソリンの吸液性】 射出成形によりにより調製した ASTM 1 号引張試験片（厚さ 1/8 インチ）をオートクレーブ中でモデルガソリン（トルエン／／イソオクタン＝50／／50 体積％）とエタノールを 90 対 10 重量比に混合したアルコールガソリンに浸漬後、60℃の防爆型オーブンにいれ 24 時間おき、成形直後の絶対乾燥時（絶乾時）とアルコールガソリン吸液後の重量から吸液時重量増加率として求めた。

吸液率（％）＝ $\{ (\text{吸液後の重量} - \text{絶乾時の重量}) / \text{絶乾時の重量} \} \times 100$ 。

【0066】

【参考例 1】 PPS-1 の調製

攪拌機及び底に弁の付いた 20 リットルオートクレーブに、47% 水硫化ナトリウム（三協化成）2371 g（19.9 モル）、96% 水酸化ナトリウム 831 g（20.0 モル）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）3960 g（40.0 モル）、酢酸ナトリウム 623 g（7.6 モル）、及びイオン交換水 3000 g を仕込み、常圧で窒素を通じながら 225℃まで約 3.5 時間かけて徐々に加熱し、水 4150 g 及び NMP 80 g を留出した後、反応容器を 160℃に冷却した。仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当たりの系内残存水分量は 0.18 モルであった。また、硫化水素の飛散量は 0.023 モルであった。

次に、p-ジクロロベンゼン（シグマアルドリッチ）2910 g（19.8 モル）、NMP 1495 g（15.1 モル）を加え、反応容器を窒素ガス下に密封した。その後、400 rpm で攪拌しながら、200℃から 225℃まで 0.8℃/分の速度で昇温し、225℃で 30 分保持した。次いで 273℃まで 0.3℃/分の速度で昇温し、273℃で 50 分保持した後、281℃まで昇温した。

オートクレーブ底部の抜き出しバルブを開放し、窒素で加圧しながら、内容物を攪拌機付き容器に15分かけてフラッシュし、250℃でしばらく攪拌して大半のNMPを除去し、PPSと塩類を含む固形物を回収した。

得られた固形物及びイオン交換水15200gを攪拌機付きオートクレーブに入れ、70℃で30分洗浄した後、ガラスフィルターで吸引濾過した。次いで70℃に加熱した17330gのイオン交換水をガラスフィルターに注ぎ込み、吸引濾過してケーキを得た。

得られたケーキ及びイオン交換水11980gを、攪拌機付きオートクレーブに仕込み、オートクレーブ内部を窒素で置換した後、192℃まで昇温し、30分保持した。その後オートクレーブを冷却して内容物を取り出した。

内容物をガラスフィルターで吸引濾過した後、これに70℃のイオン交換水17380gを注ぎ込み吸引濾過してケーキを得た。得られたケーキを80℃で熱風乾燥し、さらに120℃で24時間で真空乾燥することにより、乾燥PPSを得た。

得られたPPS-1は、MFRが210g/10分、クロロホルム抽出量が2.7%であった。

【0067】

[参考例2] PPS-2の調製

p-ジクロロベンゼンの添加量を2925g(19.9モル)とした以外は参考例1と同様に重合、洗浄、回収、乾燥を行った。

得られたPPS-2は、MFRが260g/10分、クロロホルム抽出量が2.8%であった。

【0068】

[参考例3] PPS-3の調製

攪拌機付きの20リットルオートクレーブに、47%水硫化ナトリウム(三協化成)2382g(20.0モル)、96%水酸化ナトリウム849g(20.4モル)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)3267g(33モル)、酢酸ナトリウム531g(6.5モル)、及びイオン交換水3000gを仕込み、常圧で窒素を通じながら225℃まで約3時間かけて徐々に加熱し、水4200

g 及び NMP 80 g を留出したのち、反応容器を 160℃ に冷却した。硫化水素の飛散量は、仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当たり 0.018 モルであった。

次に、p-ジクロロベンゼン（シグマアルドリッチ）2974 g（20.2 モル）、NMP 2594 g（26.2 モル）を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、400 rpm で攪拌しながら、228℃ まで 0.8℃/分 の速度で昇温し、その後 270℃ まで 0.6℃/分 の速度で昇温し 270℃ で 150 分保持した。その後 250℃ まで 1.3℃/分 の速度で冷却しながら 684 g（38 モル）のイオン交換水をオートクレーブに圧入した。その後 200℃ まで 0.4℃/分 の速度で冷却した後、室温近傍まで急冷した。

内容物を取り出し、10 リットルの NMP で希釈後、溶剤と固形物をふるい（80 mesh）で濾別し、得られた粒子を 20 リットルの温水で数回洗浄、濾別した。次いで 100℃ に加熱された NMP 10 リットル中に投入して、約 1 時間攪拌し続けたのち、濾過し、さらに熱湯で数回洗浄した。次に 9.8 g の酢酸を含む 20 リットルの温水で洗浄、濾別した後、20 リットルの温水で洗浄、濾別して PPS ポリマー粒子を得た。これを、80℃ で熱風乾燥し、120℃ で 24 時間で真空乾燥することにより、乾燥 PPS を得た。得られた PPS-3 は、MFR が 185 g/10 分、クロロホルム抽出量が 0.3% であった。

【0069】

<実施例 1～4>

表 1 に示す各成分を表 1 に示す割合でドライブレンドした後、日本製鋼所社製 TEX30 型 2 軸押出機で、シリンダー温度を 260～290℃ に設定し、200 rpm のスクリー回転にて熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化した。110℃ で 1 晩乾燥したペレットを用い、射出成形（東芝機械社製 IS100FA、シリンダー温度 300℃、金型温度 130℃ により試験片を調製した。各サンプルの MFR、燃料バリア性、成形時安定性及び材料強度などを測定した結果は表 1 に示すとおりであった。

【0070】

<比較例 1>

オレフィン系樹脂をオレフィン-1 単独で使用した以外は、実施例 1 と同様の

ペレタイズ、評価を行った。結果は表 1 に示すとおりであった。流動性と耐衝撃性に劣った材料であった。

＜比較例 2＞

参考例 3 の P P S - 3 を使用した以外は、実施例 1 と同様のペレタイズ、評価を行った。結果は表 1 に示すとおりであった。流動性と耐薬品性が不足する材料であった。

＜比較例 3＞

5 5 重量%のオレフィン系樹脂を使用した以外は、実施例と同様なペレタイズ、評価を行った。結果は表 1 に示すとおりであった。流動性に劣った材料であった。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

		クロホルム 抽出量 (wt%)	MFR (g/10分)		実施例				比較例		
					1	2	3	4	1	2	3
PPS樹脂	(a-1)	PPS-1	2.7	210	75			55	75		55
		PPS-2	2.8	260		70					
	(a-2)	PPS-3	0.3	185				15		70	
オレフィン 系樹脂	(b-1)	オレフィン-1			10	10	5	10	25	10	25
	(b-2)	オレフィン-2			15					20	
		オレフィン-3				20	20	20			20
酸化防止剤		フェノール系				0.2	0.2	0.2			0.2
		リン系				0.2	0.2	0.2			0.2
		MFR			26	23	32	24	5	11	2
流動性		23°C			750	790	700	810	350	780	720
アイゾット衝撃強度 (ノッチ付き)		-40°C			710	770	620	790	70	760	690
アルコールガソリン吸液率					1.05	1.3	1.13	1.22	1.04	1.84	13.5

PPS1～3: 参考例1～3に記載のPPS樹脂

オレフィン-1: エチレン/グリシジルメタクリレート=88/12重量%共

重合体、MFR = 3 g / 10 分

オレフィン-2: エチレン / 1-ブテン共重合体、密度 864 Kg / m³、MFR = 3.5 g / 10 分

オレフィン-3: エチレン / 1-ブテン共重合体、密度 861 Kg / m³、MFR = 0.5 g / 10 分

フェノール系: 3, 9-ビス [2- (3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ) -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン

リン系: ビス (2, 4-ジークミルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト

【0072】

【発明の実施の形態】

実施例 1 ~ 4 の各 PPS 樹脂組成物を用いて、図 1 に示すような燃料タンクを製造した。この燃料タンクは、射出成形にて二分割形成した分割成形体としての、下面が開口した倒立有底カップ状のアッパシエル 1 と、上面が開口した有底カップ状のロアシエル 2 とを、溶着部 3 で溶着してなるものである。アッパシエル 1 及びロアシエル 2 の一般部の肉厚は約 4 mm であり、内寸法は幅約 400 mm × 奥行約 600 mm である。アッパシエル 1 の下面開口から内天面までの深さは約 150 mm であり、ロアシエル 2 の上面開口から内底面までの深さは約 150 mm である。溶着部 3 は、アッパシエル 1 の下端面 11 (図示例では周縁を外方に突出させたフランジ 12 を伴う) と、ロアシエル 2 の上端面 21 (同じくフランジ 22 を伴う) とを突き合わせた部位である。アッパシエル 1 の上面 (一般部) には取付穴 13 が形成され、該取付穴 13 にはポンプモジュール 14 の取付板 14a があてがわれ、ロックリング 15 によりガスケット (図示略) を介して締め込みされている。

【0073】

この燃料タンクは、次の工程順で製造した。

(1) 実施例 1 ~ 4 の各 PPS 樹脂組成物を、アッパシエル用の成形型に射出してアッパシエル 1 を射出成形し、同様にとロアシエル用の成形型に射出してロア

シェル 2 を射出成形する (図 1 (a))。

(2) アップパシエル 1 の下端面 11 とロアシェル 2 の上端面 21 とを熱板加熱して突き合わせ (熱板溶着)、溶着部 3 を形成する (図 1 (b) (c))。

(3) アップパシエル 1 の取付穴 13 (射出成形時に形成されるが、該成形後の穴あけ加工でもよい。) に、ポンプモジュール 14 の取付板 14a をロックリング 15 により取り付ける (図 1 (b))。

【0074】

本実施形態の燃料タンクによれば、次の作用効果が得られる。

(A) 前記 MFR が 26, 23, 32 又は 24 g/10 分 (いずれも 21~50 g/10 分の範囲内) であり、従って流動性が適度に高い実施例 1~4 の PPS 樹脂組成物を用いて、アップパシエル 1 及びロアシェル 2 を射出成形するので、これらが比較的大型の分割成形体であるにも拘わらず、成形性に優れ、欠肉が生じないとともに、衝撃特性や引張り強さが確保される。

これに対して、前記 MFR が 5, 11 又は 2 g/10 分 (いずれも 21 g/10 分未満) である比較例 1~3 の PPS 樹脂組成物を用いて、アップパシエル 1 及びロアシェル 2 を射出成形したところ、欠肉が生じた。

他方、前記 MFR が 50 g/10 分を越える PPS 樹脂組成物を用いて、アップパシエル 1 及びロアシェル 2 を射出成形したところ、衝撃特性が低下した。

【0075】

(B) バリア性 (特にガソリン、アルコールに対するバリア性) の高い PPS 樹脂組成物を用いてアップパシエル 1 及びロアシェル 2 を射出成形するので、一般部における燃料透過を抑制することができる。また、PPS 樹脂組成物は PPS マトリクスであり、溶着部 3 においては PPS 同士が融合した構造となるため、溶着部 3 のバリア性は一般部と同等であり、燃料透過を抑制することができる。このように、一般部及び溶着部における燃料透過を抑制する結果、CARB (California Air Resources Board: カリフォルニア州大気局) 法の DBL (Diurnal Breathing Loss) テストにおいて、例えばナイロン樹脂で射出成形及び溶着した同寸法構造の燃料タンクの燃料透過が 20~30 mg/m² 程度である条件下で、いずれの実施例 1~4 の PPS 樹脂を使用した燃料タンクにおいても燃料透

過は 5 mg/m^2 程度となった。

【0076】

(C) 耐衝撃性及び耐薬品性に優れた PPS 樹脂組成物を用いるので、耐薬品性及び耐衝撃性に優れた燃料タンクを得ることができる。

【0077】

なお、本発明は前記実施形態に限定されるものではなく、例えば以下のように、発明の趣旨から逸脱しない範囲で適宜変更して具体化することもできる。

(1) アップACHEL 1 及びロACHEL 2 を射出プレス成形すること。

(2) 実施例の PPS 樹脂組成物を用いて、燃料タンク以外の各種用途の樹脂成形品を溶融成形すること。

(3) 実施例の PPS 樹脂組成物を用いて、溶着部を有しない樹脂成形品を溶融成形すること。

【0078】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、流動性と、バリア性（特にガソリン、アルコールに対するバリア性）、耐薬品性及び耐衝撃性（特にガソリン、アルコールに対する耐久性）のバランスに特異的に優れた溶融成形（特に射出成形、射出プレス成形）に好適な PPS 樹脂組成物を用いて、成形性に優れると共に、一般部及び溶着部におけるバリア性、耐薬品性及び耐衝撃性に優れた樹脂成形品、特に燃料タンクを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例に係る燃料タンクの断面図である。

【図2】

従来例の燃料タンクの断面図である。

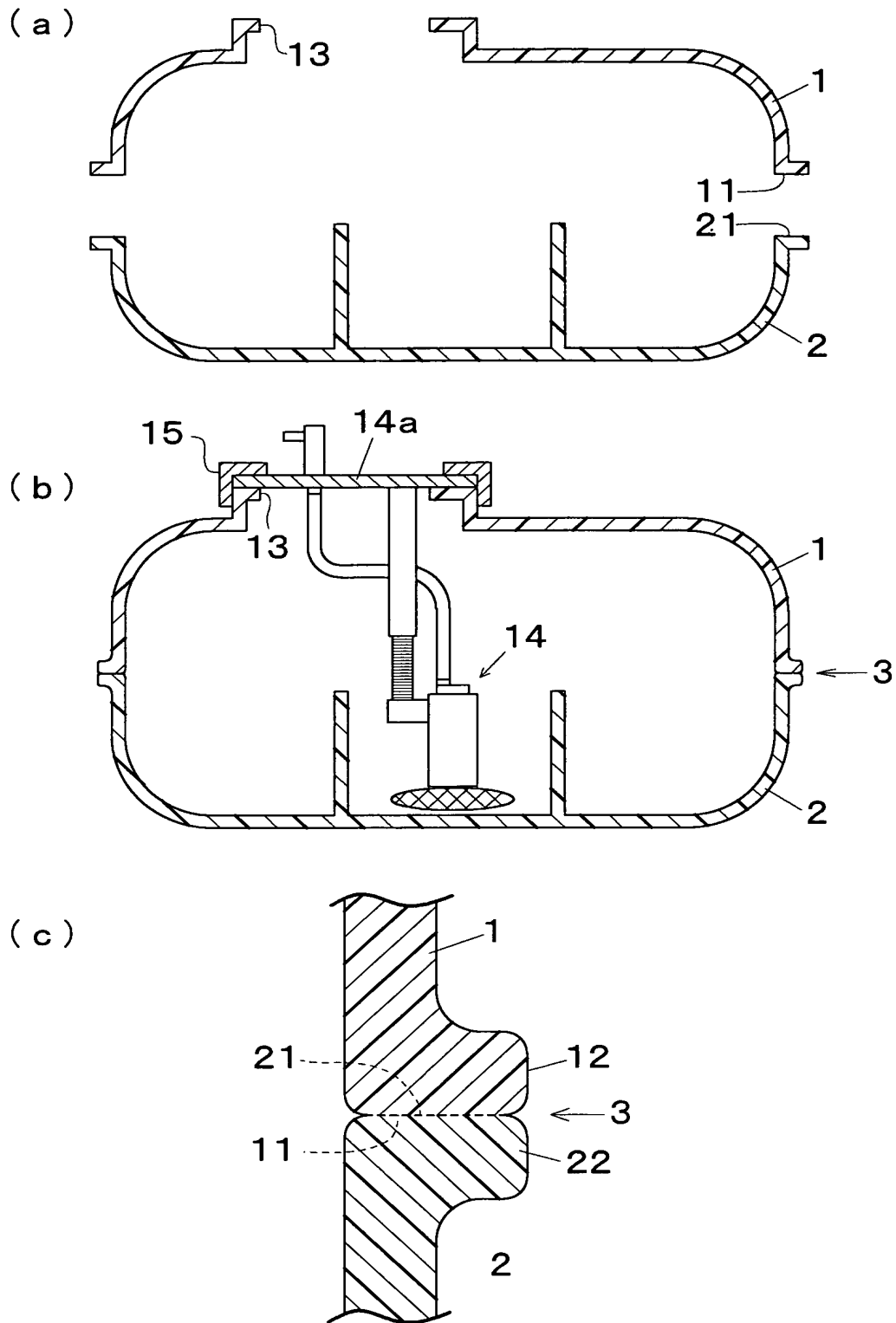
【符号の説明】

- 1 アップACHEL
- 2 ロACHEL
- 3 溶着部

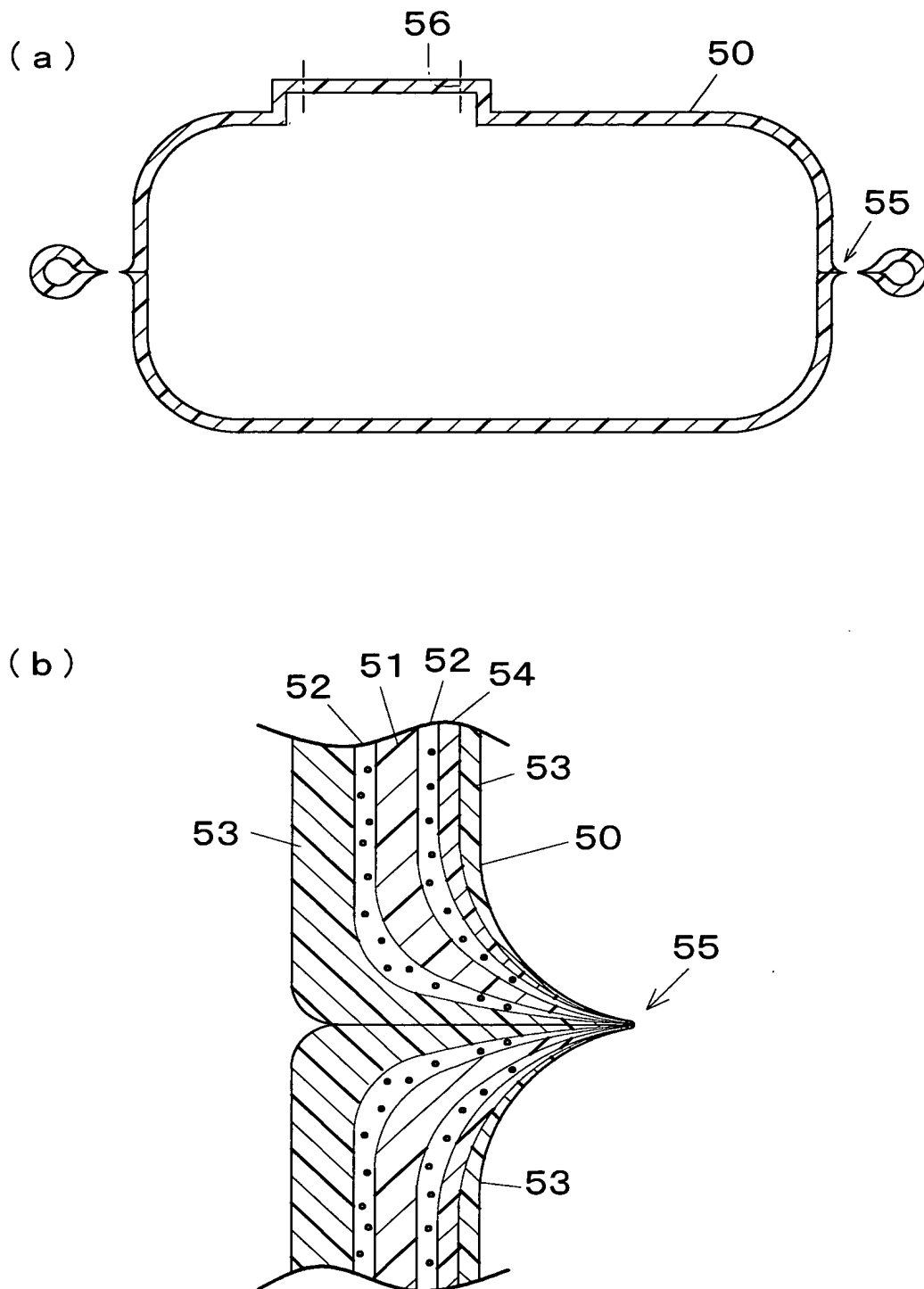
- 1 1 下端面
- 1 2 フランジ
- 1 3 取付穴
- 1 4 ポンプモジュール
- 1 4 a 取付板
- 1 5 ロックリング
- 2 1 上端面
- 2 2 フランジ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形性に優れると共に、一般部及び溶着部におけるバリア性、耐薬品性及び耐衝撃性に優れた樹脂成形品、特に燃料タンクを得る。

【解決手段】 PPS樹脂組成物を溶融成形にて二分割形成したアップパシエル1及びロアシエル2どうしを溶着部で溶着してなる燃料タンクであって、PPS樹脂組成物が、(a) PPS樹脂95～60重量%、及び(b)オレフィン系樹脂5～40重量%からなり、(a) PPS樹脂が、(a-1) MFRが90～350 g/10分、かつ、クロロホルム抽出量が2.2～4.5重量%であるPPS樹脂であり、(b)オレフィン系樹脂が特定の(b-1)オレフィン共重合体及び(b-2)エチレン・ α -オレフィン系共重合体からなり、PPS樹脂組成物のMFRが21～50 g/10分である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 2 2 1 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 4 1 4 6 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地

氏 名 豊田合成株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 2 2 1 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 2 2 1 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 1 4 8 0 3 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 4 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県稲沢市北島町西の町 3 0 番地

氏 名

株式会社エフティエス